

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-077359

(43)Date of publication of application : 24.03.1998

(51)Int.Cl.

C08J 9/16

(21)Application number : 09-017927

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM BASF CO LTD

(22)Date of filing : 16.01.1997

(72)Inventor : ABE SUNAO
YOKOYAMA MASAOKI
GOTO TOSHIHIRO
OKUWA TERUYA

(30)Priority

Priority number : 08199759 Priority date : 10.07.1996 Priority country : JP

(54) EXPANDED RESIN BEAD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an expanded resin bead composed of expanded core layer and nonexpanded coating layer consisting respectively of each specific component, and capable of giving a molded form having physical properties comparable to those of molded form using high-melting thermoplastic resin expanded beads and also high in heat resistance temperature even by the use of a versatile molding machine.

SOLUTION: This expanded resin bead is composed of (A) expanded core layer consisting of a crystalline thermoplastic resin and (B) nonexpanded coating layer consisting of an ethylene-based polymer either lower in melting point than the component A or presenting no melting point. The component A is pref. a propylene homopolymer or a copolymer of propylene and another α -olefin; while the component B is pref. a straight-chain low-density polyethylene or straight-chain ultra-low-density polyethylene each prepared by polymerization using a metallocene catalyst. Use of an ethylene-based polymer composition, as the coating layer, prepared by blending 100 pts.wt. of the component B with 1-100 pts.wt. of the crystalline thermoplastic resin identical with that in the component A, affords improvement of the adhesiveness between the core layer and coating layer, therefore being favorable. The melting point of the component B is pref. 100-125° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention can make low molding temperature for having the outstanding weld nature in detail about a foaming resin particle, therefore obtaining the Plastic solid in a mold, and, moreover, the mechanical physical properties and thermal property of a Plastic solid which were acquired are related with a good foaming resin particle.

[0002]

[Description of the Prior Art] A foaming resin particle has the low thermal conductivity based on closed-cell structure while being able to take arbitrary configurations, therefore it is widely used as forming raw materials, such as a heat insulator, shock absorbing material, and a core material. And as thermoplastics which constitutes the above-mentioned foaming resin particle, polyethylene, polypropylene, polystyrene, etc. are usually used.

[0003] However, since the melting point is as high as 135 degrees C or more, in case it is fabrication in a mold, the high-pressure steam exceeding 2 kg/cm²G is required in the case of the high-melting point resin with which a foaming resin particle is represented by the polypropylene resin, as a pressure required for weld of foaming resin particles. Therefore, the cost concerning fabrication becomes high and, moreover, there is a fault that a molding cycle becomes long. Moreover, since it cannot fabricate with the foaming machine in a mold for the form polystyrene which has spread widely in the case of the foaming resin particle which consists of the above-mentioned high-melting point resin, a briquetting machine with the high mold-clamp pressure equipped with the control system of a high pressure steam is needed.

[0004] On the other hand, it has the advantage that it can fabricate that the melting point of the vapor pressure for weld of foaming resin particles should just be the low voltage below 2 kg/cm²G for a 125-degree-C or less and low reason in the case of a polyethylene system resin, without the briquetting machine for form polystyrene also almost changing specification. However, the foaming object of a polyethylene system resin has low thermal resistance because of [the] the low melting point, and especially the foaming object of high foaming has a small energy-absorption performance. Therefore, the foaming object of a polyethylene system resin is usable only in low foaming as compared with the foaming object of other thermoplastics.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is in offering the foaming resin particle which has the conventional Plastic solid which used the thermoplastics foaming particle of a high-melting point even if it fabricated the purpose by the low general-purpose briquetting machine of mold-clamp **, and the physical properties of an abbreviation EQC by making this invention in view of the above-mentioned actual condition, and can give a Plastic solid also with heat-resistant high temperature.

[0006]

[Means for Solving the Problem] That is, the melting point consists of a low or the ethylene system polymer which does not this □ technical field to which invention belongs] □ layer and the aforementioned thermoplastics of the foaming state which consists of crystalline thermoplastics, and the summary of this invention consists in the foaming resin particle characterized by consisting of enveloping layers which are in the state where it does not foam, substantially.

[0007]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. The foaming resin particle of this invention has the composite construction which consists of a core layer and an enveloping layer. A core layer consists of crystalline thermoplastics. As an example of this thermoplastics, although a polypropylene resin, a polybutene system resin, the poly methyl pentene system resin, a polyester system resin, a polyamide system resin, a fluorine system resin, a crystalline styrene resin, etc. are mentioned, a propylene homopolymer, and the random copolymers and block copolymers with an alpha olefin other than a propylene and a propylene are desirable.

[0008] It consists of ethylene system polymers with which the melting point of an enveloping layer is low, or it does not indicate the melting points to be substantially from the aforementioned thermoplastics. this ethylene system polymer of the low melting point -- carrying out -- the copolymer of vinyl acetate besides a high-pressure-process low density polyethylene, a straight chain-like low density polyethylene, and a straight chain-like super-low density polyethylene, an unsaturation carboxylate, a unsaturated carboxylic acid, vinyl alcohol, etc. and ethylene is mentioned

[0009] Moreover, as the above-mentioned ethylene system polymer which does not show the melting point substantially,

rubber elastomers, such as ethylene-propylene rubber, ethylene propylene diene rubber, an ethylene acrylic rubber, chlorinated-polyethylene rubber, and chlorosulfonated polyethylene rubber, are mentioned, for example. These ethylene system polymers can be used as two sorts or more besides independent use of constituents.

[0010] In the above-mentioned ethylene system polymer, a high-pressure-process low density polyethylene, a straight chain-like low density polyethylene, and a straight chain-like super-low density polyethylene are desirable. The straight chain-like low density polyethylene and the straight chain-like super-low density polyethylene by which the polymerization was carried out especially using the metallocene catalyst are the most desirable. Moreover, in this invention, the ethylene system polymer constituent which consists of the same crystalline thermoplastics as an ethylene system polymer and a core layer as an enveloping layer can also be used suitably. According to this ethylene system polymer constituent, there is an advantage that the adhesive property of a core layer and an enveloping layer improves.

[0011] The operating rate of the above-mentioned thermoplastics is chosen from the range of the 1 - 100 weight section to the ethylene system polymer 100 weight section. When the operating rate of thermoplastics exceeds the 100 weight sections, the **** form of an enveloping layer will change, the phase of the sea where thermoplastics continued will be constituted, and the vapor pressure of the fabrication in a mold seldom declines. The desirable rate of thermoplastics is the range of 1 - 50 weight section.

[0012] In this invention, it is desirable to use it to the thermoplastics which constitutes a core layer, choosing the ethylene system polymer of 15-degree-C or more low melting point. The range of 20 degrees C - the 60 degrees C of the above-mentioned melting point differences of an ethylene system polymer and thermoplastics is 20 degrees C - 40 degrees C still more preferably preferably. When the above-mentioned melting point difference is less than 15 degrees C, there is a possibility that the enveloping layer which consists of an ethylene system polymer under the condition on which the thermoplastics of a core layer is made to foam may foam.

[0013] Furthermore, 125 degrees C or less of melting points of the aforementioned ethylene system polymer are preferably chosen from the range of 100-125 degrees C. When using the ethylene system polymer to which the melting point exceeds 125 degrees C, it is in the inclination for the required vapor pressure at the time of fabricating a foaming resin particle to become high.

[0014] In the foaming resin particle of this invention, the range of 1-150 micrometers of thickness of an enveloping layer is 10-100 micrometers preferably. When the thickness of an enveloping layer is less than 1 micrometer, there are few effects of fully reducing a vapor pressure, in the case of fabrication. On the other hand, when the thickness of an enveloping layer exceeds 150 micrometers, in the case of fabrication, substantially [the enveloping layer of what can be lowered], the rate of a vapor pressure of an un-foaming nature portion is large, and the mechanical strength of a Plastic solid is in the inclination which becomes low considering an expansion ratio.

[0015] Fundamentally, after infiltrating an volatile foaming agent into the complex particle constituted by the core layer which consists of crystalline thermoplastics, and the enveloping layer to which the melting point changes from a low or the ethylene system polymer which does not show the melting point substantially from the aforementioned thermoplastics, the foaming resin particle of this invention carries out heating foaming, and is obtained.

[0016] as the above-mentioned volatile foaming agent, inorganic gas, such as halogenated hydrocarbons, such as low-grade aliphatic hydrocarbon, such as a propane, butane, a pentane, a heptane, a cyclopentane, and a cyclohexane, dichloro JIFURORO methane, and TORIKUROROMONOFURORO methane, nitrogen, air, and carbon dioxide gas, etc. is mentioned, and these are independent -- or two or more kinds are used, combining

[0017] The following all directions method is used as the concrete manufacture method of the complex particle used as the raw material of the foaming resin particle of this invention. For example, the **** type compound die of a publication is used for JP,41-16125,B, a 43-23858 official report, a 44-29522 official report, JP,60-185816,A, etc. In this case, after using two sets of extruders, carrying out melting kneading of the thermoplastics which constitutes a core layer from one extruder and carrying out melting kneading of the ethylene system polymer constituent which constitutes an enveloping layer from an extruder of another side, thermoplastics is used as a core layer with a die, and **** type complex is made to breathe out by making an ethylene system polymer constituent into an enveloping layer.

[0018] Subsequently, the complex obtained by making it this appearance is cut, and it considers as a 0.1-10mg complex particle. Since the enveloping layer ratio into which the vapor pressure of a fabricating operation is reduced effectively becomes high when the weight of a complex particle is less than 0.1mg, the mechanical strength of the foaming object acquired falls. On the other hand, when the weight of a complex particle exceeds 10mg, the restoration nature to the metal mold at the time of fabrication tends to get worse.

[0019] After sinking an volatile foaming agent into an above **** type complex particle, specifically as a method of carrying out heating foaming, the method of a publication can be used for JP,49-2183,B, a 56-1344 official report, the West Germany provisional-publication-of-a-patent No. 1285722 official report, a 2107683 official report, etc.

[0020] in this case, a **** type complex particle is put in with an volatile foaming agent in an airtight container, and it heats more than the softening temperature of the crystalline polymer of a core layer -- an volatile foaming agent is both infiltrated into a complex particle Then, after emitting the contents in an airtight container to a low-pressure atmosphere from an airtight container, the foaming resin particle of this invention is obtained by carrying out dryness processing.

[0021] Usually, although heating temperature at the time of foaming of a complex particle is carried out to more than the softening temperature of the thermoplastics of a core layer, it is desirable to make it temperature higher than the melting point (it is the melting point of a principal component in the case of a constituent) of the ethylene system polymer of an enveloping

layer. Moreover, in this invention, in order to make it complex particles not weld mutually in an airtight container, stirring equipment is ****(ed).

[0022] It is desirable to use water, alcohols, etc. as a dispersion medium of a complex particle at the time of heating foaming. Furthermore, it is desirable independent or that two or more kinds use anionic detergents, such as water-soluble protective colloid, such as a mineral matter of difficulty water solubility of an aluminum oxide, the tribasic calcium phosphate, pyrophosphoric-acid magnesium, a zinc oxide, etc., a polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, and a methyl cellulose, sodium dodecylbenzenesulfonate, and alpha olefin sulfonic-acid sodium, mixing so that a complex particle may distribute uniformly to a dispersion medium.

[0023] In case a complex particle is emitted to a low-pressure atmosphere, in order to make the discharge concerned easy, it is desirable to introduce the same inorganic gas as the above or an volatile foaming agent into an airtight container from the exterior, and to hold the pressure in an airtight container uniformly.

[0024] The foaming resin particle of this invention is fabricated using the metal mold of various conditions. after [for example,] being filled up with a foaming resin particle into the mold cavity which consists of the metal mold of the concavo-convex couple under atmospheric pressure or reduced pressure -- metal mold -- mold cavity volume is compressed to decrease 5 to 70%, and the compression casting method (for example, JP,46-38359,B) for introducing heat carriers, such as steam, and subsequently to in a mold cavity, carrying out heating weld of the foaming resin particle is mentioned

[0025] moreover -- while processing a foaming resin particle beforehand by one sort of an volatile foaming agent or inorganic gas, or two sorts or more, heightening the post-expansion force of a foaming resin particle and holding the post-expansion force subsequently -- the metal mold under atmospheric pressure or reduced pressure -- after filling up a mold cavity, the pressurization riping method (for example, JP,51-22951,B) which introduces a heat carrier in a mold cavity and carries out heating weld is mentioned

[0026] the metal mold pressurized by compressed gas more than atmospheric pressure -- after being filled up with the foaming resin particle which pressurized the mold cavity more than the pressure concerned, the compression filling-up method (for example, JP,4-46217,B) which introduces a heat carrier in a mold cavity and carries out heating weld is mentioned

[0027] It is filled up with a foaming resin particle into the mold cavity which consists of the metal mold of the concavo-convex couple under atmospheric pressure or reduced pressure using the high foaming resin particle of the post-expansion force acquired on special conditions, and, subsequently to in a mold cavity, the ordinary-pressure filling-up method (for example, JP,6-49795,B) which introduces heat carriers, such as steam, and carries out heating weld is mentioned. Which above method is sufficient as the forming method used by this invention, and it can be fabricated also with the combination of the above-mentioned method (for example, refer to JP,6-22919,B).

[0028] As for the foaming resin particle of this invention, the thermoplastics of a core layer presents the foaming state of closed-cell structure from the state of the cut cross section of the particle, and, on the other hand, the ethylene system polymer of an enveloping layer is in the film state where it does not foam, substantially.

[0029] In this invention, the Plastic solid which foaming resin particles fully welded with low vapor pressure also in which the above-mentioned fabricating method can be obtained. Moreover, with the outstanding mechanical strength, the thermal resistance of the Plastic solid obtained by making it this appearance is also high, and is useful as a heat insulator, a structural member, and a core material.

[0030]

[Example] Hereafter, although the example explained this invention in detail, this invention was not limited by the following examples unless the summary was exceeded. In addition, in each following example, each physical properties were searched for as follows.

[0031] It measures with a <melting point> differential scanning calorimeter (DSC). First, it cools to a room temperature the speed for 10-degree-C/after a temperature up to the temperature to which the crystal dissolves a 3-5mg resin. Subsequently, a heating temperature up is carried out the speed for 10-degree-C/, and it considers as the melting point with the peak temperature of the endothermic curve obtained.

[0032] The test piece with a <weld examination> length of 200mm, a width [of 30mm], and a thickness of 12.5mm was produced, the test piece was bent to 90 degrees in accordance with the periphery of a cylinder with a diameter of 50mm, and it judged on the following criteria.

[0033]

[Table 1]

O : 80% or more of a test piece total cannot be broken.

x: The thing exceeding 20% of a test piece total breaks.

[0034] <Heat test> JIS K According to 6767, the rate of a heat-resistant dimensional change in 110 degrees C was measured on the following criteria.

[0035]

[Table 2]

O : a size contraction is less than 3%.

** : A size contraction is 3 - 6%.

x: A size contraction exceeds 6%.

[0036] The ethylene propylene random copolymer (153 degrees C of melting points) of 1.5% of ethylene contents was

kneaded using the monopodium extruder with example 1 bore of 40mm, and the straight chain-like low density polyethylene (123 degrees C of melting points) of density 0.920 was kneaded using the monopodium extruder with a bore of 25mm. Subsequently, from the die which has a die orifice with a diameter of 1.5mm, the ethylene propylene random copolymer was used as the core layer, and the strand was extruded by making a straight chain-like low density polyethylene into an enveloping layer.

[0037] Furthermore, this strand was cut to 1.2mg, after cooling through a tank. When the cross section of this complex particle was observed with the phase-contrast microscope, the straight chain-like low density polyethylene with a thickness of 30 micrometers had covered the ethylene propylene random copolymer.

[0038] Next, in the airtight container, the complex particle 100 above-mentioned section, the water 250 section, the tribasic-calcium-phosphate 1.0 section with a particle size of 0.3-0.5 micrometers, and the sodium dodecylbenzenesulfonate 0.007 section were taught, and, subsequently the butane 20 section was supplied into the airtight container under stirring. After filling up contents with 62% of filling factors, the temperature up was carried out to 145 degrees C over 1 hour, and it held for 30 minutes at this temperature.

[0039] then, the discharge in the pars basilaris ossis occipitalis of an airtight container -- having introduced nitrogen gas to the gaseous-phase section in an airtight container, and holding the pressure in a container from the exterior, while opening the valve of a hole, contents were emitted to under atmospheric pressure and the foaming resin particle was obtained In this way, the obtained foaming resin particles are average bulk density 17 kg/m³ and 120 micrometers of diameters of an average foam, and did not have blocking of foaming resin particles, either.

[0040] When the cross section of this foaming resin particle was observed with the phase-contrast microscope, the ethylene BUROPREN random copolymer of a core layer is in the foaming state of a closed cell, and, on the other hand, the straight chain-like low density polyethylene had covered the foam of an ethylene propylene random copolymer with the film state where it does not foam, substantially.

[0041] the steam which is under the atmosphere pressurized in the compressed air of 1.5 kg/cm²G after drying this foaming resin particle completely [in 40-degree C drying room], pressurizing in the compressed air of 2.0 kg/cm²G and shrinking a foaming resin particle -- the product made from aluminum of the concavo-convex couple which has a hole -- it is filled up in the mold cavity of metal mold, and further, the steam of 1.0kg/cm²G was introduced and heating weld of the foaming resin particles was carried out

[0042] subsequently, after [of water cooling] 20 seconds -- for 35 seconds -- cooling radiationally -- metal mold -- metal mold was opened in the place where planar pressure became 0.3 kg/cm²G, and the molding object was taken out The molding object picked out from metal mold was 25mm in density 30 kg/cm³, 200mm long, 300mm wide, and thickness, and the size contraction to metal mold was 1.9%.

[0043] When 20 pieces of test pieces with a length of 200mm, a width [of 30mm], and a thickness of 12.5mm were produced, it wound around the periphery of a cylinder with a diameter of 50mm and it bent from the above-mentioned molding object to the angle of 90 degrees, 80% or more of a test piece did not break. Moreover, 50mm long, 50mm wide, and a test piece with a thickness of 25mm are produced from another molding object fabricated by the same process condition, and it is JISK. When the compression test was carried out according to 6767, the stress of 50% compression was 2.9 kg/cm². Furthermore, JIS K When the heat test was carried out at 110 degrees C according to 6767, the size contraction was less than 3%. These results are shown in Table 3.

[0044] In examples 2-9 and one to example of comparison 9 example 1, the particle of a publication was used for Tables 3-8 as a foaming resin particle, and it carried out like the example 1 except having carried out foaming and fabrication under the conditions shown in Tables 3-8. A result is shown in Tables 3-7. It turns out that the foaming resin particle and Plastic solid of this invention show the outstanding weld nature, a high mechanical strength, and thermal resistance.

[0045]

[Table 3]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
芯層の樹脂	ET-PR	ET-PR	ET-PR	ET-PR
ET含有量 (%)	1.5	1.5	1.5	3.5
融点 (℃)	153	153	153	142
被覆層の樹脂	LLDPE	LLDPE	ET-VAC(5)	LLDPE
密度	0.920	0.920	—	0.920
融点 (℃)	123	123	102	123
被覆層厚さ (μm)	30	100	8	30
複合体粒子の重量 (mg)	1.2	7.0	0.5	1.2
平均嵩密度(kg/m ³)	17	20	19	17
芯層の状態	独立気泡	独立気泡	独立気泡	独立気泡
被覆層の状態	実質非発泡	実質非発泡	実質非発泡	実質非発泡
成形蒸気圧 (kg/cm ² G)	1.0	1.0	1.5	1.0
成形体密度(kg/m ³)	30	35	30	30
金型寸法収縮率(%)	1.9	2.1	1.8	1.9
融着試験	○	○	○	○
圧縮試験 (kg/cm ²)	2.9	3.1	3.1	2.6
耐熱試験	○	△	○	△

ET-PR : エチレンープロピレンランダム共重合体 (以下同じ)

LLDPE : 直鎖状低密度ポリエチレン (以下同じ)

ET-VAC(5) : エチレンー酢ビ (5%) 共重合体 (以下同じ)

[0046]
. [Table 4]

	実施例 5	実施例 6	実施例 7
芯層の樹脂	PR	1BT-PR	1BT-PR
1BT 含有量 (%)	0	2.5	2.5
融点 (℃)	161	156	156
被覆層の樹脂	ET-VAC(5)	LLDPE	LLDPE
密度	—	0.920	0.905
融点 (℃)	102	123	101
被覆層厚さ(μm)	20	30	30
複合体粒子の重量 (mg)	1.2	1.5	1.2
平均嵩密度 (kg/m ³)	16	15	17
芯層の状態	独立気泡	独立気泡	独立気泡
被覆層の状態	実質非発泡	実質非発泡	実質非発泡
成形蒸気圧 (kg/cm ² G)	0.8	1.0	1.0
成形体密度 (kg/m ³)	28	25	30
金型寸法収縮率(%)	1.9	1.8	1.9
融着試験	○	○	○
圧縮試験 (kg/cm ²)	3.4	2.9	3.4
耐熱試験	○	○	○

PR : プロピレン単独重合体 (以下同じ)

1BT-PR : 1-ブテン・プロピレンランダム共重合 (以下同じ)

[0047]

[Table 5]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
芯層の樹脂	ET-PR	ET-PR	1BT-PR	1BT-PR
1BT又はET含有(%)	1.5	1.5	2.5	2.5
融点 (℃)	153	153	156	156
被覆層の樹脂	—	—	—	—
密度	—	—	—	—
融点 (℃)	—	—	—	—
被覆層厚さ (μm)	—	—	—	—
複合体粒子の重量 (mg)	1.2	1.2	1.5	1.5
平均嵩密度 (kg/m ³)	17	17	15	15
芯層の状態	独立気泡	独立気泡	独立気泡	独立気泡
被覆層の状態	—	—	—	—
成形蒸気圧 (kg/cm ² G)	1.0	5.0	1.0	4.5
成形体密度 (kg/m ³)	30	30	25	25
金型寸法収縮率(%)	1.6	2.2	1.6	1.8
融着試験	×	○	×	○
圧縮試験 (kg/cm ²)	測定不可	3.2	測定不可	3.2
耐熱試験	測定不可	○	測定不可	○

[0048]

[Table 6]

	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
芯層の樹脂	ET-PR	ET-PR	ET-PR	LLDPE
ET含有量 (%)	1.5	1.5	1.5	—
融点 (℃)	153	153	153	123
被覆層の樹脂	LLDPE	LLDPE	ET(3.5)-PR	—
密度	0.920	0.920	—	—
融点 (℃)	123	123	142	—
被覆層厚さ (μm)	200	0.8	30	—
複合体粒子の重量 (mg)	7.0	0.5	1.2	3.0
平均嵩密度 (kg/m ³)	20	19	17	17
芯層の状態	独立気泡	独立気泡	独立気泡	独立気泡
被覆層の状態	実質非発泡	実質非発泡	連続気泡	—
成形蒸気圧 (kg/cm ² G)	1.0	1.5	1.3	0.8
成形体密度 (kg/m ³)	35	30	32	30
金型寸法収縮率 (%)	2.6	1.6	2.9	1.9
融着試験	○	×	×	○
圧縮試験 (kg/cm ²)	2.2	測定不可	測定不可	1.7
耐熱試験	×	測定不可	測定不可	×

ET(3.5)-PR：エチレン3.5%—プロピレンランダム共重合体(以下同じ)

[0049]

[Table 7]

	実施例 8	比較例 9	実施例 9
芯層の樹脂	ET-PR	ET-PR	ET-PR
ET含有量 (%)	1.5	1.5	1.5
融点 (℃)	153	153	153
被覆層の樹脂	A 組成物	B 組成物	M-LLDPE
被覆層厚さ (μm)	30	30	30
複合体粒子の重量 (mg)	1.2	1.2	1.2
平均嵩密度 (kg/m ³)	17	17	17
芯層の状態	独立気泡	独立気泡	独立気泡
被覆層の状態	実質非発泡	独立気泡	実質非発泡
成形蒸気圧 (kg/cm ² G)	1.2	1.2	0.8
成形体密度 (kg/m ³)	30	30	30
金型寸法収縮率 (%)	1.7	1.7	1.8
融着試験	○	×	○
圧縮試験 (kg/cm ²)	3.1	測定不可	2.9
耐熱試験	○	測定不可	○

M-LLDPE : メタロセン触媒で重合された直鎖状低密度ポリエチレン
(密度 0.895、融点 91℃)

[0050]

[Table 8]

A 組成物 : ①直鎖状低密度ポリエチレン 100部

(密度 0.920、融点 123℃)

②エチレン (1.5%) - プロピレンランダム共重合体 20部

(融点 153℃)

B 組成物 : ①直鎖状低密度ポリエチレン 100部

(密度 0.920、融点 123℃)

②エチレン (1.5%) - プロピレンランダム共重合体 150部

(融点 153℃)

[0051]

[Effect of the Invention] While the foaming resin particle of this invention explained above shows the weld nature the heating vapor pressure in the fabrication in a mold excelled [nature] also in low voltage, the Plastic solid obtained has the outstanding physical properties also with a high and mechanical strength and high thermal resistance.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-77359

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08J 9/16	CER		C08J 9/16	CER

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平9-17927	(71) 出願人	591039148 三菱化学ビーエーエスエフ株式会社 三重県四日市市川尻町1000番地
(22) 出願日	平成 9 年(1997) 1 月16日	(72) 発明者	阿部 直 三重県四日市市川尻町1000番地 三菱化学 ビーエーエスエフ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平8-199759	(72) 発明者	横山 正明 三重県四日市市川尻町1000番地 三菱化学 ビーエーエスエフ株式会社内
(32) 優先日	平 8 (1996) 7 月10日	(72) 発明者	後藤 敏宏 三重県四日市市川尻町1000番地 三菱化学 ビーエーエスエフ株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 岡田 数彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡樹脂粒子

(57) 【要約】

【課題】 型締め圧の低い汎用成型機で成形しても高融点の熱可塑性樹脂発泡粒子を使用した従来の成形体と略同等の物性を有し且つ耐熱温度も高い成形体を与えることが出来る発泡樹脂粒子を提供する。

【解決手段】 結晶性の熱可塑性樹脂から成る発泡状態の芯層と、前記熱可塑性樹脂より融点が低いか、または、実質的に融点を示さないエチレン系重合体から成り、且つ、実質的に非発泡状態である被覆層とから構成されている発泡樹脂粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶性の熱可塑性樹脂から成る発泡状態の芯層と、前記熱可塑性樹脂より融点が低いか、または、実質的に融点を示さないエチレン系重合体から成り、且つ、実質的に非発泡状態である被覆層とから構成されていることを特徴とする発泡樹脂粒子。

【請求項 2】 被覆層がエチレン系重合体 100 重量部に対して芯層と同一の結晶性の熱可塑性樹脂を 1 ~ 100 重量部ブレンドした組成物である請求項 1 に記載の発泡樹脂粒子。

【請求項 3】 熱可塑性樹脂の融点より 15℃以上低い融点のエチレン系重合体を使用する請求項 1 又は 2 に記載の発泡樹脂粒子。

【請求項 4】 エチレン系重合体の融点が 125℃以下である請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の発泡樹脂粒子。

【請求項 5】 被覆層の厚さが 1 ~ 150 μm である請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の発泡樹脂粒子。

【請求項 6】 1 粒の重量が 0.1 ~ 10 mg である請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の発泡樹脂粒子。

【請求項 7】 結晶性の熱可塑性樹脂から成る芯層と、前記熱可塑性樹脂より融点が低いか、または、実質的に融点を示さないエチレン系重合体から成る被覆層にて構成される複合体粒子に揮発性発泡剤を含浸させた後、加熱発泡して得られる請求項 1 ~ 6 の何れかに記載の発泡樹脂粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発泡樹脂粒子に関し、詳しくは、優れた融着性を有し、そのため、型内成形体を得るための成形温度を低くすることが出来、しかも、得られた成形体の機械的物性および熱的特性が良好である発泡樹脂粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】発泡樹脂粒子は、任意の形状を採り得ると共に独立気泡構造に基づく低い熱伝導率を有し、そのため、断熱材、緩衝材、芯材などの成形原料として広く使用されている。そして、上記の発泡樹脂粒子を構成する熱可塑性樹脂としては、通常、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等が使用される。

【0003】しかしながら、発泡樹脂粒子がポリプロピレン系樹脂に代表される高融点樹脂の場合は、融点が 135℃以上と高いため、型内成形の際、発泡樹脂粒子同士の融着に必要な圧力として、2 kg/cm² G を超える高圧の蒸気が必要である。そのため、成形にかかるコストが高くなり、しかも、成形サイクルが長くなるという欠点がある。また、上記の高融点樹脂より成る発泡樹脂粒子の場合は、広く普及している発泡ポリスチレン用の型内発泡成形機では成形できないため、高圧蒸気の制御システムを備えた型締め圧力の高い成型機が必要となる。

【0004】一方、ポリエチレン系樹脂の場合は、融点が 125℃以下と低いため、発泡樹脂粒子同士の融着のための蒸気圧は 2 kg/cm² G 未満の低圧であればよく、発泡ポリスチレン用の成型機でも殆ど仕様を変えることなく成形できるという利点を有している。しかしながら、ポリエチレン系樹脂の発泡成形体は、その低融点のために耐熱性が低く、特に、高発泡の発泡成形体は、エネルギー吸収性能が小さい。したがって、ポリエチレン系樹脂の発泡成形体は、他の熱可塑性樹脂の発泡成形体と比較し、低発泡においてのみ使用可能である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、型締め圧の低い汎用成型機で成形しても高融点の熱可塑性樹脂発泡粒子を使用した従来の成形体と略同等の物性を有し且つ耐熱温度も高い成形体を与えることが出来る発泡樹脂粒子を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の要旨は、結晶性の熱可塑性樹脂から成る発泡状態の芯層と、前記熱可塑性樹脂より融点が低いか、または、実質的に融点を示さないエチレン系重合体から成り、且つ、実質的に非発泡状態である被覆層とから構成されていることを特徴とする発泡樹脂粒子に存する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の発泡樹脂粒子は、芯層と被覆層とから構成される複合構造を有する。芯層は、結晶性の熱可塑性樹脂にて構成される。斯かる熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリメチルペンテン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、フッ素系樹脂、結晶性のスチレン系樹脂などが挙げられるが、プロピレン単独重合体、プロピレンとプロピレン以外の α-オレフィンとのランダム共重合体やブロック共重合体が好ましい。

【0008】被覆層は、前記熱可塑性樹脂より融点が低いか、または、実質的に融点を示さないエチレン系重合体から構成される。斯かる低融点のエチレン系重合体としては、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレンの他、酢酸ビニル、不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボン酸、ビニルアルコール等とエチレンの共重合体が挙げられる。

【0009】また、上記の実質的に融点を示さないエチレン系重合体としては、例えば、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、エチレン・アクリルゴム、塩素化ポリエチレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム等のゴム・エラストマーが挙げられる。これらのエチレン系重合体は、単独使用の他、2 種以上の組成物として使用することが出来る。

【0010】上記のエチレン系重合体の中では、高圧法

低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレンが好ましい。中でもメタロセン触媒を使用して重合された直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレンが最も好ましい。また、本発明においては、被覆層として、エチレン系重合体と芯層と同一の結晶性の熱可塑性樹脂から成るエチレン系重合体組成物も好適に使用することが出来る。斯かるエチレン系重合体組成物によれば、芯層と被覆層の接着性が向上するという利点がある。

【0011】上記の熱可塑性樹脂の使用割合は、エチレン系重合体100重量部に対し、1~100重量部の範囲から選択される。熱可塑性樹脂の使用割合が100重量部を超える場合には、被覆層の海島形態が変化し、熱可塑性樹脂が連続した海の相を構成することとなり、型内成形の蒸気圧力が余り低下しない。熱可塑性樹脂の好ましい割合は、1~50重量部の範囲である。

【0012】本発明においては、芯層を構成する熱可塑性樹脂に対し、15℃以上低い融点のエチレン系重合体を選択して使用するのが好ましい。エチレン系重合体と熱可塑性樹脂の上記の融点差は、好ましくは20℃~60℃、更に好ましくは20℃~40℃の範囲である。上記の融点差が15℃未満の場合、芯層の熱可塑性樹脂を発泡させる条件下においては、エチレン系重合体から成る被覆層が発泡する虞がある。

【0013】更に、前記のエチレン系重合体の融点は、125℃以下、好ましくは100~125℃の範囲から選ばれる。融点が125℃を超えるエチレン系重合体を使用する場合は、発泡樹脂粒子を成形する際の必要蒸気圧力が高くなる傾向にある。

【0014】本発明の発泡樹脂粒子において、被覆層の厚さは、1~150μm、好ましくは10~100μmの範囲である。被覆層の厚さが1μm未満の場合には、成形の際、蒸気圧力を十分に低下させる効果が少ない。一方、被覆層の厚さが150μmを超える場合には、成形の際、蒸気圧力は下げることが出来るものの、被覆層の実質的に非発泡性部分の割合が大きく、成形体の機械的強度が発泡倍率の割には低くなる傾向にある。

【0015】本発明の発泡樹脂粒子は、基本的には、結晶性の熱可塑性樹脂から成る芯層と、前記熱可塑性樹脂より融点の低い、または、実質的に融点を示さないエチレン系重合体から成る被覆層にて構成される複合体粒子に揮発性発泡剤を含浸させた後、加熱発泡して得られる。

【0016】上記の揮発性発泡剤としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘプタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の低級脂肪族炭化水素類、ジクロロジフロロメタン、トリクロロモノフロロメタン等のハロゲン化炭化水素、窒素、空気、炭酸ガス等の無機ガス等が挙げられ、これらは、単独または2種類以上組合わせて使用される。

【0017】本発明の発泡樹脂粒子の原料となる複合体粒子の具体的製造方法としては、次の各方法が使用される。例えば、特公昭41-16125号公報、同43-23858号公報、同44-29522号公報、特開昭60-185816号公報などに記載の鞘芯型の複合ダイが使用される。この場合、2基の押出し機が使用され、一方の押出し機で芯層を構成する熱可塑性樹脂を熔融混練し、他方の押出し機で被覆層を構成するエチレン系重合体組成物を熔融混練した後、ダイで熱可塑性樹脂を芯層とし、エチレン系重合体組成物を被覆層として鞘芯型の複合体を吐出させる。

【0018】次いで、この様にして得られた複合体をカットして0.1~10mgの複合体粒子とする。複合体粒子の重量が0.1mg未満の場合は、成形加工の蒸気圧を効果的に低下させる被覆層比率が高くなるため、得られる発泡成形体の機械的強度が低下する。一方、複合体粒子の重量が10mgを超える場合は、成形時の金型への充填性が悪化し易い。

【0019】上記の鞘芯型の複合体粒子に揮発性発泡剤を含浸した後、加熱発泡する方法としては、具体的には、例えば、特公昭49-2183号公報、同56-1344号公報、西ドイツ特開第1285722号公報、同第2107683号公報などに記載の方法を使用し得る。

【0020】この場合、密閉容器内に揮発性発泡剤と共に鞘芯型の複合体粒子を入れ、芯層の結晶性樹脂の軟化温度以上に加熱する共に、複合体粒子に揮発性発泡剤を含浸させる。その後、密閉容器内の内容物を密閉容器より低圧の雰囲気中に放出した後、乾燥処理することにより、本発明の発泡樹脂粒子が得られる。

【0021】複合体粒子の発泡時の加熱温度は、通常、芯層の熱可塑性樹脂の軟化温度以上とされるが、被覆層のエチレン系重合体の融点（組成物の場合は主成分の融点）より高い温度にするのが好ましい。また、本発明では、密閉容器中で複合体粒子同士が相互に融着しない様にするため、攪拌装置が付備される。

【0022】加熱発泡時には、複合体粒子の分散媒として、水、アルコール類などを使用することが好ましい。さらに、複合体粒子が分散媒に均一に分散する様に、酸化アルミニウム、第三リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、酸化亜鉛などの難水溶性の無機物質、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース等の水溶性保護コロイド、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、α-オレフィンスルホン酸ナトリウム等の陰イオン性界面活性剤を単独または2種類以上混合して使用するのが好ましい。

【0023】低圧の雰囲気中に複合体粒子を放出する際、当該放出を容易にするため、前記と同様な無機ガス又は揮発性発泡剤を外部より密閉容器に導入して密閉容器内の圧力を一定に保持することが好ましい。

【0024】本発明の発泡樹脂粒子は、様々な条件の金型を使用して成形される。例えば、大気圧または減圧下の凹凸一對の金型より成るキャビティー内へ発泡樹脂粒子を充填した後に金型キャビティー体積を5~70%減少する様に圧縮し、次いで、スチーム等の熱媒をキャビティー内に導入して発泡樹脂粒子を加熱融着させる圧縮成型法（例えば特公昭46-38359号公報）が挙げられる。

【0025】また、揮発性発泡剤または無機ガスの1種または2種以上で予め発泡樹脂粒子を処理して発泡樹脂粒子の二次発泡力を高め、次いで、その二次発泡力を保持しつつ大気圧または減圧下の金型キャビティーに充填した後、キャビティー内に熱媒を導入して加熱融着させる加圧熱成法（例えば特公昭51-22951号公報）が挙げられる。

【0026】圧縮ガスにより大気圧以上に加圧した金型キャビティーに当該圧力以上に加圧した発泡樹脂粒子を充填した後、キャビティー内に熱媒を導入して加熱融着させる圧縮充填法（例えば特公平4-46217号公報）が挙げられる。

【0027】特殊な条件にて得られる二次発泡力の高い発泡樹脂粒子を使用して大気圧または減圧下の凹凸一對の金型より成るキャビティー内へ発泡樹脂粒子を充填し、次いで、キャビティー内にスチーム等の熱媒を導入して加熱融着させる常圧充填法（例えば特公平6-49795号公報）が挙げられる。本発明で使用される成形方法は、以上の何れの方法でもよく、また、上記の方法の組合わせによっても成形できる（例えば特公平6-22919号公報参照）。

【0028】本発明の発泡樹脂粒子は、その粒子のカット断面の状態から、芯層の熱可塑性樹脂が独立気泡構造の発泡状態を呈し、一方、被覆層のエチレン系重合体が実質的に非発泡のフィルム状態となっている。

【0029】本発明においては、上記の何れの成形法においても低い蒸気圧で発泡樹脂粒子同士が十分に融着した成形体を得ることが出来る。また、この様にして得られた成形体は、優れた機械的強度と共に、耐熱性も高く、断熱材、構造部材、芯材として有用である。

【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例によって限定されたものではない。なお、以下の各例において、各物性は次の様にして求めた。

【0031】＜融点＞示差走査熱量計（DSC）により測定する。まず、3~5mgの樹脂をその結晶が融解する温度まで昇温後、10℃/分の速度で室温まで冷却する。次いで、10℃/分の速度で加熱昇温し、得られる吸熱曲線のピーク温度をもって融点とする。

【0032】＜融着試験＞長さ200mm、巾30mm、厚さ12.5mmの試験片を作製し、試験片を直径

50mmの円筒の円周に沿って90度まで曲げて、次の基準で判定した。

【0033】

【表1】

○：試験片総数の80%以上が割れない。

×：試験片総数の20%を超えるものが割れる。

【0034】＜耐熱試験＞JIS K 6767に準じて110℃における耐熱寸法変化率を次の基準で測定した。

【0035】

【表2】

○：寸法収縮率が3%未満である。

△：寸法収縮率が3~6%である。

×：寸法収縮率が6%を超える。

【0036】実施例1

内径40mmの単軸押し機を使用してエチレン含量1.5%のエチレン・プロピレンランダム共重合体（融点153℃）を混練し、内径25mmの単軸押し機を使用して密度0.920の直鎖状低密度ポリエチレン（融点123℃）を混練した。次いで、直径1.5mmのダイオリフィスを有するダイから、エチレン・プロピレンランダム共重合体を芯層とし、直鎖状低密度ポリエチレンを被覆層としてストランドを押し出した。

【0037】さらに、このストランドを水槽を通して冷却した後、1.2mgに切断した。この複合体粒子の断面を位相差顕微鏡により観察したところ、厚さ30μmの直鎖状低密度ポリエチレンがエチレン・プロピレンランダム共重合体を被覆していた。

【0038】次に、密閉容器内に上記の複合体粒子100部、水250部、粒径0.3~0.5μmの第三リン酸カルシウム1.0部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.007部を仕込み、次いで、攪拌下にてボタン20部を密閉容器内へ供給した。内容物を充填率62%で充填した後、一時間かけて145℃まで昇温して同温度で30分間保持した。

【0039】その後、密閉容器の底部にある放出孔の弁を開くと共に外部より密閉容器内の気相部へ窒素ガスを導入し、容器内の圧力を保持しつつ内容物を大気圧下へ放出して発泡樹脂粒子を得た。こうして得られた発泡樹脂粒子は、平均嵩密度17kg/m³、平均気泡径120μmであり、発泡樹脂粒子同士のブロッキングもなかった。

【0040】この発泡樹脂粒子の断面を位相差顕微鏡にて観察したところ、芯層のエチレン・プロピレンランダム共重合体は、独立気泡の発泡状態にあり、一方、直鎖状低密度ポリエチレンは、実質的に非発泡のフィルム状態でエチレン・プロピレンランダム共重合体の発泡体を被覆していた。

【0041】この発泡樹脂粒子を40℃の乾燥室にて完全に乾燥し、2.0kg/cm²Gの圧縮空気にて加圧

し、発泡樹脂粒子を収縮させた後、 $1.5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ の圧縮空気にて加圧した雰囲気下にあるスチーム孔を有する凹凸一対のアルミニウム製金型のキャビティー内に充填し、さらに、 $1.0 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ のスチームを導入して発泡樹脂粒子同士を加熱融着させた。

【0042】次いで、水冷20秒後に35秒間放冷し、金型面圧が $0.3 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ になったところで金型を開いて成型体を取り出した。金型より取り出された成型体は、密度 30 kg/cm^3 、縦200mm、横300mm、厚さ25mmであり、金型に対する寸法収縮率は1.9%であった。

【0043】上記の成型体から、長さ200mm、巾30mm、厚さ12.5mmの試験片20片を作製し、直径50mmの円筒の円周に巻き、 90° の角度まで曲げたところ、試験片の80%以上が割れなかった。また、同一成形条件で成形した別の成型体から、縦50mm、

横50mm、厚さ25mmの試験片を作製し、JISK 6767に準じて、圧縮試験を実施したところ、50%圧縮の応力が 2.9 kg/cm^2 であった。更に、JISK 6767に準じて 110°C で耐熱試験を実施したところ、寸法収縮率が3%未満であった。これらの結果を表3に示す。

【0044】実施例2～9及び比較例1～9

実施例1において、発泡樹脂粒子として表3～8に記載の粒子を使用し、表3～8に示す条件下にて発泡および成形を実施した以外は、実施例1と同様に実施した。結果を表3～7に示す。本発明の発泡樹脂粒子および成型体は、優れた融着性、高い機械的強度および耐熱性を示すことが分かった。

【0045】

【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
芯層の樹脂	ET-PR	ET-PR	ET-PR	ET-PR
ET含有量 (%)	1.5	1.5	1.5	3.5
融点 ($^\circ\text{C}$)	153	153	153	142
被覆層の樹脂	LLDPE	LLDPE	ET-VAC(5)	LLDPE
密度	0.920	0.920	—	0.920
融点 ($^\circ\text{C}$)	123	123	102	123
被覆層厚さ (μm)	30	100	8	30
複合体粒子の重量 (mg)	1.2	7.0	0.5	1.2
平均嵩密度 (kg/m^3)	17	20	19	17
芯層の状態	独立気泡	独立気泡	独立気泡	独立気泡
被覆層の状態	実質非発泡	実質非発泡	実質非発泡	実質非発泡
成形蒸気圧 ($\text{kg/cm}^2 \text{ G}$)	1.0	1.0	1.5	1.0
成型体密度 (kg/m^3)	30	35	30	30
金型寸法収縮率 (%)	1.9	2.1	1.8	1.9
融着試験	○	○	○	○
圧縮試験 (kg/cm^2)	2.9	3.1	3.1	2.6
耐熱試験	○	△	○	△

ET-PR : エチレン-プロピレンランダム共重合体 (以下同じ)

LLDPE : 直鎖状低密度ポリエチレン (以下同じ)

ET-VAC(5) : エチレン-酢ビ(5%)共重合体 (以下同じ)

【0046】

【表4】

	実施例 5	実施例 6	実施例 7
芯層の樹脂	PR	1BT-PR	1BT-PR
1BT 含有量 (%)	0	2.5	2.5
融点 (°C)	161	156	156
被覆層の樹脂	ET-VAC(5)	LLDPE	LLDPE
密度	—	0.920	0.905
融点 (°C)	102	123	101
被覆層厚さ (μm)	20	30	30
複合体粒子の重量 (mg)	1.2	1.5	1.2
平均高密度 (kg/m ³)	16	15	17
芯層の状態	独立気泡	独立気泡	独立気泡
被覆層の状態	実質非発泡	実質非発泡	実質非発泡
成形蒸気圧 (kg/cm ² G)	0.8	1.0	1.0
成形体密度 (kg/m ³)	28	25	30
金型寸法収縮率 (%)	1.9	1.8	1.9
融着試験	○	○	○
圧縮試験 (kg/cm ²)	3.4	2.9	3.4
耐熱試験	○	○	○

PR : プロピレン単独重合体 (以下同じ)

1BT-PR : 1-ブテン・プロピレンランダム共重合 (以下同じ)

【0047】

【表5】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
芯層の樹脂	ET-PR	ET-PR	1BT-PR	1BT-PR
1BT又はET含有(%)	1.5	1.5	2.5	2.5
融点 (℃)	153	153	156	156
被覆層の樹脂	—	—	—	—
密度	—	—	—	—
融点 (℃)	—	—	—	—
被覆層厚さ (μm)	—	—	—	—
複合体粒子の重量 (mg)	1.2	1.2	1.5	1.5
平均嵩密度 (kg/m ³)	17	17	15	15
芯層の状態	独立気泡	独立気泡	独立気泡	独立気泡
被覆層の状態	—	—	—	—
成形蒸気圧 (kg/cm ² G)	1.0	5.0	1.0	4.5
成形体密度 (kg/m ³)	30	30	25	25
金型寸法収縮率(%)	1.6	2.2	1.6	1.8
融着試験	×	○	×	○
圧縮試験 (kg/cm ²)	測定不可	3.2	測定不可	3.2
耐熱試験	測定不可	○	測定不可	○

	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
芯層の樹脂	ET-PR	ET-PR	ET-PR	LLDPE
ET含有量 (%)	1.5	1.5	1.5	—
融点 (℃)	153	153	153	123
被覆層の樹脂	LLDPE	LLDPE	ET(3.5)-PR	—
密度	0.920	0.920	—	—
融点 (℃)	123	123	142	—
被覆層厚さ (μm)	200	0.8	30	—
複合体粒子の重量 (mg)	7.0	0.5	1.2	3.0
平均嵩密度 (kg/m ³)	20	19	17	17
芯層の状態	独立気泡	独立気泡	独立気泡	独立気泡
被覆層の状態	実質非発泡	実質非発泡	連続気泡	—
成形蒸気圧 (kg/cm ² G)	1.0	1.5	1.3	0.8
成形体密度 (kg/m ³)	35	30	32	30
金型寸法収縮率 (%)	2.6	1.6	2.9	1.9
融着試験	○	×	×	○
圧縮試験 (kg/cm ²)	2.2	測定不可	測定不可	1.7
耐熱試験	×	測定不可	測定不可	×

ET(3.5)-PR: エチレン 3.5% - プロピレンランダム共重合体 (以下同じ)

[0 0 4 9]

[表 7]

	実施例 8	比較例 9	実施例 9
芯層の樹脂	ET-PR	ET-PR	ET-PR
ET含有量 (%)	1.5	1.5	1.5
融点 (℃)	153	153	153
被覆層の樹脂	A 組成物	B 組成物	M-LLDPE
被覆層厚さ (μm)	30	30	30
複合体粒子の重量 (mg)	1.2	1.2	1.2
平均嵩密度 (kg/m ³)	17	17	17
芯層の状態	独立気泡	独立気泡	独立気泡
被覆層の状態	実質非発泡	独立気泡	実質非発泡
成形蒸気圧 (kg/cm ² G)	1.2	1.2	0.8
成形体密度 (kg/m ³)	30	30	30
金型寸法収縮率 (%)	1.7	1.7	1.8
融着試験	○	×	○
圧縮試験 (kg/cm ²)	3.1	測定不可	2.9
耐熱試験	○	測定不可	○

M-LLDPE : メタロセン触媒で重合された直鎖状低密度ポリエチレン
(密度 0. 8 9 5、融点 9 1℃)

【 0 0 5 0 】

【表 8】

A 組成物 : ①直鎖状低密度ポリエチレン 1 0 0 部

(密度 0. 9 2 0、融点 1 2 3℃)

②エチレン (1.5%) - プロピレンランダム共重合体 2 0 部

(融点 1 5 3℃)

B 組成物 : ①直鎖状低密度ポリエチレン 1 0 0 部

(密度 0. 9 2 0、融点 1 2 3℃)

②エチレン (1.5%) - プロピレンランダム共重合体 1 5 0 部

(融点 1 5 3℃)

【 0 0 5 1 】

示すと共に、得られる成形体は、機械的強度が高く且つ

【発明の効果】以上説明した本発明の発泡樹脂粒子は、 40 耐熱性も高い優れた物性を有する。
型内成形における加熱蒸気圧が低圧でも優れた融着性を

フロントページの続き

(72)発明者 大桑 輝也

三重県四日市市川尻町1000番地 三菱化学
ビーエーエスエフ株式会社内